






**Lithium anodes for electrochemical cells****Publication number:** CN1415122**Publication date:** 2003-04-30**Inventor:** SKOTHEIM T A (US); SHEEHAN C J (US); MIKHAYLIK Y V (US)**Applicant:** MOLTECH CORP (US)**Classification:**

**- international:** *H01M4/66; H01M2/16; H01M4/02; H01M4/04; H01M4/40; H01M4/60; H01M6/16; H01M10/40; H01M4/36; H01M4/42; H01M4/46; H01M4/48; H01M4/58; H01M4/66; H01M2/16; H01M4/02; H01M4/04; H01M4/36; H01M4/40; H01M6/16; H01M10/36; H01M4/42; H01M4/46; H01M4/48; H01M4/58; (IPC1-7): H01M4/02*

**- european:** *H01M4/02B; H01M4/02M; H01M4/04; H01M4/04B; H01M4/04B2E; H01M4/04N4; H01M4/04V; H01M4/04V2; H01M4/04V4; H01M4/04W*

**Application number:** CN20008018169 20001121**Priority number(s):** US19990167171P 19991123**Also published as:**

 WO0139303 (A1)  
 WO0139302 (A1)  
 EP1236231 (A0)  
 EP1234348 (A0)  
 CN1728418 (A)

more &gt;&gt;

[Report a data error here](#)

Abstract not available for CN1415122

Abstract of corresponding document: **WO0139303**

Provided are lithium anodes for use in electrochemical cells, where the anode active layer has a first layer comprising lithium metal and a second layer of a temporary protective material, wherein the temporary protective material is a metal capable of forming an alloy with lithium metal or is capable of diffusing into lithium metal. The present invention also pertains to methods of forming such anodes, electrochemical cells comprising such anodes, and methods of making such cells.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 4/02



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00818169.1

[43] 公开日 2003 年 4 月 30 日

[11] 公开号 CN 1415122A

[22] 申请日 2000.11.21 [21] 申请号 00818169.1

[30] 优先权

[32] 1999.11.23 [33] US [31] 60/167,171

[86] 国际申请 PCT/US00/32232 2000.11.21

[87] 国际公布 WO01/39302 英 2001.5.31

[85] 进入国家阶段日期 2002.7.3

[71] 申请人 分子技术股份有限公司

地址 美国亚利桑那州

[72] 发明人 T·A·斯格塞姆 C·J·希恩

Y·V·米克海林克 J·阿费尼托

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

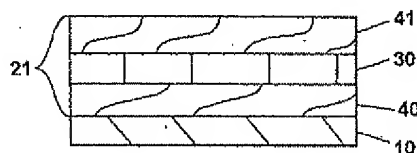
代理人 朱黎明

权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图 3 页

[54] 发明名称 电化电池的锂阳极

[57] 摘要

本发明提供一种用于电化电池的锂负极，其中负极活性层具有包含金属锂的第一层和这样的多层结构，它包括单离子导电层和交联聚合物层，并与含有锂金属的第一层接触，或与中间保护层例如临时保护金属层或含锂第一层表面上的等离子体 CO<sub>2</sub> 处理层接触。本发明的负极尤其适用于包含含硫正极活性物质例如元素硫的电化电池中。



ISSN 1008-4274

- 1.一种电化学电池，它包括：
- (a)包含含硫电活性物质的正极；
- 5 (b)负极；和
- (c)置于负极与正极之间的非水电解质；
- 其中所述负极包括：
- (i)含有金属锂的第一负极活性层；
- (ii)与所述第一负极活性层的一个表面接触的多层结构，所述的多层结构
- 10 包括三层或更多层，所述三层或更多层中的每一层包括一层选自单离子导电层和聚合物层的层。
2. 如权利要求 1 所述的电池，其特征在于所述第一负极活性层的厚度为 2-100 微米。
3. 如权利要求 1 所述的电池，其特征在于所述多层结构的厚度为 0.5-10
- 15 微米。
4. 如权利要求 1 所述的电池，其特征在于所述多层结构的厚度为 1-5 微米。
5. 如权利要求 1 所述的电池，其特征在于所述多层结构包括四层或更多层。
- 20 6. 如权利要求 1 所述的电池，其特征在于所述多层结构还包括金属合金层，所述金属合金含有选自 Zn、Mg、Sn 和 Al 的金属。
- 7.如权利要求 1 所述的电池，其特征在于所述多层结构的单离子导电层包含选自：硅酸锂、硼酸锂、铝酸锂、磷酸锂、氧氮化磷锂、硅硫化锂、锗硫化锂、氧化镧锂、氧化钽锂、氧化铌锂、氧化钛锂、硼硫化锂、铝硫化锂、
- 25 磷硫化锂以及它们的组合的玻璃。
8. 如权利要求 7 所述的电池，其特征在于所述多层结构的单离子导电层是氧氮化磷锂。
9. 如权利要求 1 所述的电池，其特征在于所述多层结构的聚合物层包含由一种或多种选自丙烯酸烷酯、乙二醇丙烯酸酯和聚乙二醇丙烯酸酯的丙烯

酸酯单体聚合形成的聚合物层。

10. 如权利要求 1 所述的电池，其特征在于所述非水电解质是液态电解质。

11. 如权利要求 1 所述的电池，其特征在于所述第一负极活性层还包括选自临时保护性金属层或等离子体 CO<sub>2</sub> 处理层的中间层，所述中间层置于第一负极活性层与多层结构之间。

12. 如权利要求 1 所述的电池，其特征在于所述的负极还包括基质，所述基质在与多层结构相背的表面上与所述第一负极活性层的表面接触。

13. 如权利要求 12 所述的电池，其特征在于所述基质选自金属箔、聚合物膜、金属化的聚合物膜、导电聚合物膜、具有导电涂层的聚合物膜、具有导电金属涂层的导电聚合物膜和内部分散有导电粒子的聚合物膜。

14. 如权利要求 1 所述的电池，其特征在于所述含硫电活性物质包含元素硫。

15. 一种电化学电池的负极，它包括：

(i) 含有金属锂的第一负极活性层；

(ii) 与所述第一负极活性层的一个表面接触的多层结构，所述的多层结构包括三层或更多层，所述三层或更多层中的每一层包括一层选自离子导电层和聚合物层的层。

16. 如权利要求 15 所述的负极，其特征在于所述的多层结构包括四层或更多层。

## 电化电池的锂阳极

## 5 发明的领域

本发明的领域总的来说涉及用于电化电池的锂阳极。更具体地说，本发明涉及用于这样的电化电池的阳极，该电化电池包括含有金属锂的第一层，该第一层与置于含锂层与非水电解质之间的三层或多层上覆层接触。本发明也涉及这种阳极的制造方法、包括这种阳极的电化电池和制造这种电池的方法。

## 发明的背景

在本文中，引用了多个公开的专利、公开的专利申请。本文中引用的所述公开专利、公开的专利申请的内容结合参考于此，以更全面地描述本发明所属领域的该行业状况。

近年来开发具有含锂阳极的高能量密度电池组具有很重要的意义。锂金属用作电化电池的阳极尤其具有吸引力，因为它与例如置于锂的碳阳极和采用例如镍或镉电极的其他电化学体系相比，重量极其轻，能量密度高，所述置于锂的碳阳极中非电活性物质的存在会增大阳极的重量和体积，由此降低

20 电池的能量密度。锂金属阳极，或主要包含锂金属的阳极能够制成重量比锂离子电池、镍金属氢化物电池或镍镉电池轻，能量密度更大的电池。这些特征对于降低重量就有更大利润的便携式电装置例如蜂窝式电话和膝上电脑所用的电池非常好。不幸的是，锂的反应性和相关的循环寿命，枝状结晶的形成，电解质的相容性，制造和安全问题都妨碍了锂电池的商业化。

25 将锂阳极与电池的电解质分离较好，原因包括在再充电、与电解质反应和循环寿命期间防止枝状结晶形成。例如，锂阳极与电解质的反应会导致阳极上电阻膜障碍物的形成。该膜障碍物增大电池组内的电阻，并降低电池组在额定电压下能够供应的电流流量。

有人提出了多种不同的方案保护锂阳极，包括用由聚合物，陶瓷，或玻

璃形成的界面或保护层覆盖锂阳极。这样的界面或保护层的重要特征是传导锂离子。例如，美国专利№5, 460, 905 和 5, 462, 566 (Skotheim) 描述了置于碱金属阳极与电解质之间的非掺入 (n-doped) 共轭聚合物的膜。美国专利№5, 648, 187 (Skotheim) 和美国专利№5, 961, 672 (Skotheim 等人) 5 描述了置于锂阳极与电解质之间的导电的交联聚合物膜及其制造方法。其中交联聚合物膜能够迁移锂离子。美国专利№5, 314, 765 (Bates) 描述了在阳极与电解质之间传导锂离子的陶瓷涂层的薄层。例如美国专利№5, 387, 497 和 5, 487, 959 (Koksang)；美国专利№4, 917, 975 (DeJonghe 等人)；美国专利№5, 434, 021 (Fauteux 等人)；美国专利№5, 824, 434 (Kawakami 10 等人)；和美国专利№6, 025, 094 (Visco 等人) 中描述了含锂阳极的界面膜的其他例子。

锂的反应性能够阻碍界面或保护层在锂表面上沉积。例如在保护层沉积期间，会发生保护层前体或物质与锂表面之间的反应。虽然这对于一些保护层较好，但是在其他情形下，这会有不好的结果，例如增大界面层的电阻或 15 变化所要求的沉积层的形态。当锂层很薄时例如厚度在 25 微米以下，这尤其是一个问题，因为具有薄膜设计的电池非常需要的是，过量锂被保持在最小值，以降低不必要的重量和体积，目的是提供具有更高能量和体积容量的电池。

例如在锂-硫电池中碱金属阳极的能传导碱离子的玻璃态物质或无定形 20 物质的单保护层，在美国专利№602094 (Visco 等人) 中有描述，用以解决循环寿命短的问题。

尽管有人建议了多种制造锂阳极和制造界面层或保护层的方法，但是仍需求改进的方法，它能提高制造电池的容易性，同时为电池提供长循环寿命和高能量密度。

25

### 发明的概述

本发明的用于电化电池的阳极包括：(i)含有金属锂的第一阳极活性层；(ii)与第一阳极活性层的一个表面接触的多层结构，所述的多层结构包括三层或多层，这三层或多层中的每一层包括选自单离子导电层和聚合物层中的层。

在本发明的一个实施方式中，用于电化电池的阳极包含阳极活性层，该阳极活性层包含：(i)含有金属锂的第一层；和(ii)与第一层的表面接触的临时保护性物质第二层。在一个实施方式中，临时保护性物质是这样的临时保护性金属，它能够与锂金属形成合金或能够扩散进入锂金属内。

- 5        在一个实施方式中，临时保护性金属选自铜、镁、铝、银、金、铅、镉、铋、铟、锗、镓、锌、锡和铂。在一个实施方式中，临时保护性金属是铜。

在一个实施方式中，第一层的厚度是2—100微米。

在一个实施方式中，第二层的厚度是5—500纳米。在一个实施方式中，第二层的厚度是20—200纳米。

- 10       在一个实施方式中，阳极还包含基质，其中基质在与第二层相背的表面上与第一层的表面接触。在一个实施方式中，基质包含集电器。在一个实施方式中，基质选自金属箔、聚合物膜、金属化的聚合物膜、导电聚合物膜、具有导电涂层的聚合物膜、具有导电金属涂层的导电聚合物膜和内部分散有导电粒子的聚合物膜。

- 15       在一个实施方式中，阳极还包含第三层，第三层包含单离子导电层，其中第三层在与第一层相背的表面上与第二层接触。在一个实施方式中，第三层的单离子导电层包含玻璃，所述玻璃选自硅酸锂、硼酸锂、铝酸锂、磷酸锂、氧氮化磷锂、硅硫化锂、锗硫化锂、氧化镧锂、氧化钽锂、氧化铌锂、氧化钛锂、硼硫化锂、铝硫化锂和磷硫化锂以及它们的组合。在一个实施方式中，第三层的单离子导电层包含氧氮化磷锂。
- 20

- 在另一个实施方式中，阳极还包含第三层，第三层包含聚合物，其中第三层在与第一层相背的表面上与第二层接触。在一个实施方式中，第三层的聚合物选自导电聚合物、离子导电聚合物、磺化聚合物和烃聚合物。在一个实施方式中，导电聚合物选自聚（对-亚苯基）、聚乙炔、聚（亚苯基亚乙烯基）、聚甘菊环、聚周萘、聚多并苯和聚（萘-2, 6-二基）。在一个实施方式中，第三层的聚合物是交联的聚合物。
- 25

在一个实施方式中，阳极还包含第四层，其中第四层在与第二层相背的表面上与第三层接触。在一个实施方式中，第四层包含聚合物。在一个实施方式中，第四层的聚合物选自导电聚合物、离子导电聚合物、磺化聚合物和

烃聚合物。在一个实施方式中，第四层的聚合物是交联的聚合物。在一个实施方式中，第四层含有金属。

在一个实施方式中，第三层的厚度为 5—5000 纳米。在一个实施方式中，第四层的厚度为 5—5000 纳米。

- 5 本发明的另一方面涉及制备用于电化电池的阳极的方法，其中阳极包含阳极活性层，如本文所述，它由下述步骤形成：

(a)向本文所述的基质上沉积本文所述的含有金属锂的第一层；

(b)向第一层上沉积临时保护性金属的第二层，如本文所述；

其中临时保护性金属能够与锂金属形成合金或能够扩散进入锂金属内。

- 10 在一个实施方式中，临时保护性金属选自铜、镁、铝、银、金、铅、镉、铋、铟、锗、镓、锌、锡和铂。

在一个实施方式中，第一层在步骤(a)中由选自热蒸发、溅射、喷射气相沉积、激光烧蚀和挤压的方法进行沉积。

- 15 在一个实施方式中，第二层在步骤(b)中由选自热蒸发、溅射、喷射气相沉积和激光烧蚀的方法进行沉积。

在一个实施方式中，所述方法包含在步骤(b)后，在第二层上沉积本文所述包含单离子导电层的第三层的步骤(c)。在一个实施方式中，第三层由选自溅射、热蒸发、激光烧蚀、化学气相沉积和喷射气相沉积的方法进行沉积。

- 20 在另一个实施方式中，所述方法包含在步骤(b)后，在第二层上沉积本文所述包含聚合物的第三层的步骤(c)。在一个实施方式中，第三层选自热蒸发、溅射、激光烧蚀、化学气相沉积和喷射气相沉积的方法进行沉积。在一个实施方式中，第三层的聚合物由闪蒸方法进行沉积。

在另一个实施方式中，本发明的方法包含在步骤(c)后的沉积第四层的步骤(d)，其中所述第四层包含聚合物。

- 25 本发明的又一方面涉及电化电池，它包括：

(a)包含含硫电活性物质的阴极；

(b)阳极；

(c)置于阳极与阴极之间的非水电解质；

其中阳极包括：



(i)含有金属锂的第一阳极活性层；(ii)与阳极活性层的一个表面接触的多层结构，所述的多层结构包括三层或多层，这三层或多层中的每一层包括选自单离子导电层和聚合物层中的层。

在一个实施方式中，第一阳极活性层的厚度为 2-100 微米。

- 5        在一个实施方式中，多层结构的厚度为 0.5-10 微米。在一个实施方式中，多层结构的厚度为 1-5 微米。

在一个实施方式中，多层结构包括四层或更多层。

在一个实施方式中，多层结构还包括一层金属合金层，其中金属合金包含选自 Zn、Mg、Sn 和 Al 的金属。

- 10       在一个实施方式中，多层结构的聚合物层包括由一种或多种选自丙烯酸烷酯、乙二醇丙烯酸酯和聚乙二醇丙烯酸酯的丙烯酸酯单体聚合形成的聚合物层。在一个实施方式中，多层结构的单离子导电层包含选自下述的玻璃：硅酸锂、硼酸锂、铝酸锂、磷酸锂、氧氮化磷锂、硅硫化锂、锗硫化锂、氧化铜锂、氧化钽锂、氧化铌锂、氧化钛锂、硼硫化锂、铝硫化锂和磷硫化锂、  
15       以及它们的组合。在一个优选实施方式中，单离子导电层包含氧氮化磷锂。

在一个实施方式中，非水电解质是液体。

在一个实施方式中，第一阳极活性层还包括临时保护金属层或等离子体  $\text{CO}_2$  处理层的中间层，该中间层置于第一阳极活性层与多层结构之间。

- 20       在一个实施方式中，阴极的含硫电活性物质包含元素硫。在一个实施方式中，含硫的电活性物质包含电活性含硫有机聚合物，该含硫有机聚合物在其氧化态时，包含一个或多个多硫醚部分  $-\text{Sm}-$ ，其中  $m$  是等于或大于 3 的整数。在一个实施方式中，阴极活性物质包含电活性含硫有机聚合物，该含硫有机聚合物在其氧化态时，包含一个或多个多硫醚部分  $-\text{Sm}^-$ ，其中  $m$  是等于或大于 3 的整数。在一个实施方式中，阴极活性物质包含电活性含硫有机聚  
25       合物，该含硫有机聚合物在其氧化态时，包含一个或多个多硫醚部分  $\text{Sm}^{2-}$ ，其中  $m$  是等于或大于 3 的整数。

本发明的又一方面涉及电化电池，它包含：

(a)包含阴极活性物质的阴极；

(b)阳极；和

(c)置于阳极与阴极之间的非水电解质;

其中阳极包含阳极活性层, 所述阳极活性层包含:

(i)含有金属锂的第一层, 如本文所述; 和

(ii)临时保护性金属的第二层, 如本文所述, 它与第一层的表面接触;

5 其中临时保护性金属能够与锂形成合金或能够扩散进入锂金属。

在一个实施方式中, 临时保护性金属的特征在于在电池的电化学循环期间, 它与第一层的锂金属形成合金, 溶解进入锂金属, 与锂金属共混, 或扩散进入锂金属。

10 在一个实施方式中, 临时保护性金属的特征在于在电池的电化学循环之前, 与第一层的锂金属形成合金, 溶解进入锂金属, 与锂金属共混或扩散进入锂金属内。

在本发明电池的一个实施方式中, 阳极还包含基质, 如本文所述。

15 在本发明的一个实施方式中, 阳极还包含含有单离子导电层的第三层, 如本文所述。在一个实施方式中, 阳极还包含含有聚合物的第三层, 如本文所述。

在本发明电池的一个实施方式中, 电解质选自液态电解质、固态聚合物电解质和凝胶聚合物电解质。在一个实施方式中, 电解质包含隔膜, 该隔膜选自聚烯烃隔膜和微孔干凝胶层隔膜。

20 在本发明电池的一个实施方式中, 阴极活性物质包含一种或多种选自电活性金属硫属元素化物、电活性导电聚合物、含硫的电活性物质以及它们的组合的物质。

在一个实施方式中, 阴极活性物质包含本文所述的含硫的电活性物质。

在一个实施方式中, 电池是二次电池。在一个实施方式中, 电池是原电池。

25 本发明的再一方面涉及制造本文所述的电化电池的方法, 所述方法包含如下步骤:

(a)提供本文所述的包含阴极活性物质的阴极;

(b)提供阳极, 其中阳极包含阳极活性层, 该阳极活性层包含:

(i)含有金属锂的第一层, 如本文所述; 和

(ii)临时保护性金属的第二层，如本文所述，它与所述第一层的表面接触；  
和

(c)提供非水电解质，如本文所述，其中电解质置于在阳极与阴极之间；  
其中临时保护性金属能够与锂金属形成合金或能够扩散进入锂金属。

5 在制造电化电池的方法的一个实施方式中，临时保护性金属的特征在于在电池的电化学循环期间，它与第一层的锂金属形成合金，溶解进入锂金属，与锂金属共混，或扩散进入锂金属。

在制造电化电池的方法的一个实施方式中，临时保护性金属的特征在于在电池的电化学循环之前，与第一层的锂金属形成合金，溶解进入锂金属，  
10 与锂金属共混或扩散进入锂金属内。

在制造电化电池的方法的一个实施方式中，阳极还包含第三层，第三层包含选自本文所述的单离子导电物质和本文所述的聚合物的物质，其中第三层在与含锂的第一层相背的表面上与临时保护性金属层接触。

在制造电化电池的方法的一个实施方式中，阳极包含第四层，如本文所述。  
15 述。

本行业内的普通技术人员会明白，本发明一个方面的特征或实施方式也可应用到本发明的其他方面和实施方式中。

#### 附图的简要说明

20 图 1 示出了本发明阳极的一个实施方式的剖面图，它包括 (a) 含有锂金属的第一层 10，(b) 包括单离子导电层 40、聚合物层 30 和单离子导电层 41 的多层结构 21。

图 2 示出了本发明阳极的一个实施方式的剖面图，它包括 (a) 含有锂金属的第一层 10，(b) 包括聚合物层 30、单离子导电层 40 和聚合物层 31 的多层结构 20。  
25 多层结构 20。

图 3 示出了本发明阳极的一个实施方式的剖面图，它包括 (a) 含有锂金属的第一层 10，(b) 包括聚合物层 30、单离子导电层 40、金属层 50 和聚合物层 31 的多层结构 22。

图 4 示出了本发明阳极的一个实施方式的剖面图，它包括 (a) 含有锂金

属的第一层 10, (b) 包括聚合物层 30、单离子导电层 40、聚合物层 31、单离子导电层 41 和聚合物层 32 的多层结构 23。

图 5 示出了本发明阳极的一个实施方式的剖面图, 它包括 (a) 含有锂金属的第一层 10, (b) 包括表面 50、单离子导电层 40、聚合物层 30、单离子导电层 41 和聚合物层 31 的多层结构 24。

### 发明的详细说明

在储放或循环期间, 由例如锂/硫电化电池的锂阳极表面的反应性会遇到的难题, 根据本发明可以使用包括多层结构的阳极来解决。该阳极的多层结构能使锂离子通过, 同时, 它起作为其他电池组分的阻挡层的作用, 比单层或双层界面膜更有效。

本发明的一个方面涉及用于电化电池的阳极, 所述阳极包括:

- (i) 含有金属锂的第一阳极活性层;
- (ii) 与第一层的一个表面接触的多层结构, 该多层结构包括三层或多层, 所述这些层的每一层都包含单离子导电层或聚合物层。

### 阳极活性层

本发明阳极的第一层包含锂金属用作阳极活性物质。在本发明阳极的一个实施方式中, 阳极的阳极活性层的第一层是锂金属。锂金属可以是锂金属箔或沉积到基质上的锂薄膜, 如下所述。如果电池的电化学性能要求, 锂金属可以是锂合金例如, 锂-锡合金或锂铝合金。

临时保护性金属层位于与本发明阳极的包含锂金属的第一层接触的位置。要选择临时保护性金属与第一层的锂金属形成合金、溶解进入该锂金属、与该锂金属共混或扩散进入该锂金属的能力。在一个实施方式中, 临时保护层的金属选自铜、镁、铝、银、金、铅、镉、铋、铟、锗、镓、锌、锡和铂。在一个优选实施方式中, 临时保护性金属层的金属是铜。

包含锂的第一层的厚度可以在约 2 至 200 微米的范围内变化。厚度根据电池设计参数例如所要求的锂的过量值、循环寿命和阴极电极的厚度选择。在一个实施方式中, 第一阳极活性层的厚度约为 2—100 微米。在一个实施方式中, 第一阳极活性层的厚度约为 5—50 微米。在一个实施方式中, 第一层

的厚度是约为 5—25 微米。在一个实施方式中，第一层的厚度是约为 10—25 微米。

本发明的阳极还可以在与多层结构相背的第一阳极活性层的表面上包括基质，如本行业内已知的一样。基质用作载体，上面沉积包含阳极活性物质的第一层，并在电池制造过程中为锂薄膜阳极的加工提供额外的稳定性。此外，在导电基质的情形下，它们也可以起集电器作用，用于有效地收集通过阳极产生的电流，并为连接外电路的附件的电连接提供有效的表面。与阳极一同使用的很多基质是本行业内已知的。合适的基质包括而不局限于选自金属箔、聚合物膜、金属化的聚合物膜、导电聚合物膜、具有导电涂层的聚合物膜、具有导电金属涂层的导电聚合物膜、和内部分散有导电粒子的聚合物的基质。在一个实施方式中，基质是金属化的聚合物膜。

在本发明阳极的一个方面，多层结构可以放置到直接与含有锂的第一阳极活性层表面接触的位置。在本发明的另一个实施方式中，可以要求阳极活性层还包括中间层，该中间层置于第一阳极活性层表面与多层结构表面之间。这样的中间层可以例如包括临时保护金属层或  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  或其他反应性气体物质与锂表面反应形成的层，以便提供临时保护物质层或永久中间保护层。

在沉积例如阳极稳定层期间，由于锂表面的反应性而遇到的难题可以根据本发明这样解决，在涂敷或沉积这种稳定层或其他层之前，在锂表面上沉积一层临时保护性物质，例如，临时保护性金属。临时保护性物质层起阻挡层作用，在沉积其他阳极层期间例如沉积本发明多层结构期间用来保护锂表面。合适的临时保护物质层包括而不局限于临时金属层。此外，临时保护层可以在例如组装电池期间或向阳极上沉积或溶剂涂敷其他层期间，将锂膜从一个加工点迁移到下一个加工点时，不会在锂表面上发生不希望有的反应。

在本发明阳极的一个实施方式中，临时保护性物质层可以在含锂金属的第一阳极活性层将有多层结构的表面上放置与其接触。在一个实施方式中，临时保护物质是个临时金属层。要选择临时保护性金属能具有与含有锂金属的第一层的锂金属形成合金、溶解进入该锂金属、与该锂金属共混或扩散进入该锂金属的能力。在一个实施方式中，临时保护层的金属选自铜、镁、铝、银、金、铅、镉、铋、铟、锗、镓、锌、锡和铂。在一个优选实施方式中，

临时保护性金属层的金属是铜。

要选择置于第一阳极活性层与多层结构之间的临时保护性金属层的厚度，以便例如在随后进行处理来沉积其他的阳极或电池层例如界面层或保护层期间，对含锂的层提供必要的保护。需要保持临时保护性金属层的厚度尽可能薄，而又要能提供所要求的保护度，其目的是不向电池加入过多的非活性物质，否则就会增大电池重量并降低其能量密度。在本发明的一个实施方式中，临时保护层的厚度约为 5—500 纳米。在本发明的一个实施方式中，临时保护层的厚度层约为 20—200 纳米。在本发明的一个实施方式中，临时保护层的厚度约为 50—200 纳米。在本发明的一个实施方式中，临时保护层的厚度约为 100—150 纳米。

在包括第一阳极活性层和临时保护金属层的本发明阳极的随后储放期间，或在装有本发明阳极的电化电池的储放期间，或在装有本发明阳极的电池的电化学循环期间，此临时保护性金属层能够与锂金属形成合金，溶解进入锂金属，与锂金属共混或扩散进入锂金属中，用以形成包含锂金属的一单层阳极活性层。锂金属已知可与本文所述的一些金属形成合金，还观察到可扩散进入一些其他金属例如铜的薄层或与之形成合金。通过加热此阳极组合件，能够促进相互扩散或合金化。此外发现，在低温下例如在 0℃或更低温度储放阳极就能够减缓或阻止临时保护性金属层与锂的相互扩散和合金化。在本发明制备阳极的方法中可以利用这个特征。

当锂表面与电解质之间需要有某种类型的界面层时，本发明的还包括临时金属层或其他层例如  $\text{CO}_2$  或  $\text{SO}_2$  与锂表面生成的层的阳极活性层是特别需要的。例如当锂界面上需要单离子导电层时，优选将它直接沉积到锂表面上。但是，这样的界面层的前体或组分可能与锂反应，产生不好的副产物或导致层的形貌发生不好的变化。通过在沉积此界面层例如本发明多层结构之前，在锂表面上沉积临时保护性金属层或其他中间层，就可以免除或大大减少在锂表面上发生的副反应。例如，当氮化磷锂的界面膜，如美国专利 No 5, 314, 765 (Bates) 所述，在氮气氛中通过将  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  溅射到锂表面上而进行沉积时，氮气就会与锂反应，在阳极表面上形成氮化锂 ( $\text{LiN}_3$ )。通过在锂表面上沉积一层临时保护性金属例如铜，就可以形成界面层，而不会形成氮化锂。

### 多层结构

如本文所述，本发明阳极包括一层或多层单离子导电层和一层或多层聚合物层，它们构成多层结构与第一阳极活性层的表面接触。这些层总共三层或多层的组合称为“多层结构”。在第一阳极活性层上有中间层例如临时保护物质层的情形下，多层结构不与含有锂金属的第一阳极活性层接触，因此与中间层接触。

在本发明存在这种中间层的一个实施方式中，阳极包括第三层，该第三层在与第一阳极活性层相背的表面上与第二或中间层的接触，第一阳极活性层含有锂金属，而第二或中间层是临时保护金属层。该第三层可以用作界面层，例如，用作阳极活性层与电池电解质之间的阳极稳定层或阳极保护层。在一个实施方式中，第三层是单离子导电层。在一个实施方式中，第三层包含聚合物。其他类型的界面层或保护层也可以作为第三层进行沉积，如本行业内已知的一样。

本发明阳极的第三层的厚度可以在约 5 纳米—5000 纳米的范围内变化，它依赖于所要求的层厚，要求的层厚是可提供所要求的层的有利效果，同时保持电池结构所需性能例如柔软性和低界面电阻。在一个实施方式中，第三层的厚度约为 10 纳米—2000 纳米。在一个实施方式中，第三层的厚度约为 50 纳米—1000 纳米。在一个实施方式中，第三层的厚度约为 100 纳米—500 纳米。

本发明阳极还可以包含第四层，其中第四层与第三层的表面接触。当用来稳定或保护含锂的阳极活性层的第三层组分对电解质内存在的组分不稳定时，就会要求有第四层。第四层应当传导锂离子，优选无孔以避免电解质溶剂透过，与电解质和第三层相容，并具有足够的柔性以适应在放电和充电期间观察到的层内的体积变化。第四层还应当能够在电解质中稳定，并优选不溶于电解质内。因为第四层不直接与锂层接触，所以不需与金属锂相容。第四层的合适例子包括而不局限于这样的层，它包含有机或无机固态聚合物电解质，导电和离子导电的聚合物，和具有一定锂溶解性的金属。在一个实施方式中，第四层包含聚合物层，其中第四层在与第二层相背的表面上与第三层接触。在一个实施方式中，第四层的聚合物选自导电聚合物，离子导电聚合物，磺

化聚合物, 和烃聚合物。用于本发明第四层的聚合物的合适例子还有在共同受让的美国专利申请№09/399, 967 (Ying 等人) 中描述的那些, 用于保护性涂层。

在本发明的一个优选实施方式中, 阳极包括与含有锂金属的第一阳极活性层的表面接触的多层结构, 该多层结构包括三层或多层, 而且该多层结构包括一层或多层单离子导电层和一层或多层聚合物层。本发明不同的实施方式如图 1-5 所示, 它们没有按比例画。在一个实施方式中, 多层结构包括交替的单离子导电层和聚合物层, 如图 1、2 和 4 所示。

例如三层的多层结构可以包括与含有锂金属的第一阳极活性层 10 的表面接触的第一单离子导电层 40、与第一单离子导电层 40 接触的聚合物层 30 和与聚合物层 30 的表面接触的第二单离子导电层 41, 如图 1 所示。

更优选的是, 例如三层的多层结构可以包括与含有锂金属的第一阳极活性层 10 的表面接触的第一聚合物层 30、与第一聚合物层 30 接触的单离子导电层 40 和与单离子导电层 40 接触的第二聚合物层 31, 如图 2 所示。

在一个实施方式中, 多层结构包括三层或多层, 该多层结构包括一层或多层单离子导电层和一层或多层聚合物层。在另一个实施方式中, 多层结构包括四层或更多层, 该多层结构包括一层或多层单离子导电层和一层或多层聚合物层。在又一个实施方式中, 多层结构包括五层或更多层, 如图 4 所示。

本发明多层结构的厚度可以在约 0.5-10 微米的很宽范围内变化。在一个优选的实施方式中, 多层结构的厚度可以约为 1-5 微米。

用于本发明阳极的合适的单离子导电层的例子包括而不局限于无机、有机和混合的有机-无机聚合物。本文中使用的术语"单离子导电层"指这样的层, 它有选择地或仅使单个的阳离子电荷通过。单离子导电层能够有选择地或仅使阳离子例如锂离子通过, 而且可以包含聚合物, 例如美国专利 №5, 731, 104 (Ventura 等人) 所述。在一个实施方式中, 单离子导电层包含传导锂离子的单离子导电玻璃。合适的玻璃是这样的, 它们的特征在于含有"改进"部分和"网络"部分, 如本行业已知。改进部分一般是在玻璃中传导金属离子的金属氧化物。网络部分一般是金属的硫属元素化合物例如金属氧化物或金属硫化物。



用于本发明阳极的优选的单离子导电层包括而不局限于含有玻璃状物质的玻璃层，所述玻璃状物质选自硅酸锂、硼酸锂、铝酸锂、磷酸锂、氧氮化磷锂、硫化硅锂、锗硫化锂、氧化镧锂、氧化钛锂、硼硫化锂、铝硫化锂、和磷硫化锂，以及它们的组合。在一个优选实施方式中，单离子导电层包含  
5 氧氮化磷锂。氧氮化磷锂的电解质膜例如在美国专利№5, 569, 520 (Bates) 中有描述。置于锂阳极与电解质之间的氧氮化磷锂薄膜层在例如美国专利№5, 314, 765 (Bates) 中有描述。单离子导电层根据许多因素选择，包括而不局限于用于电池中的电解质和阴极的性能。

用于本发明阳极合适的聚合物层包括而不局限于选自下述的那些：导电  
10 聚合物、离子导电聚合物、磺化聚合物和烃聚合物。聚合物根据许多因素选择包括而不局限于用于电池所用电解质和阴极的性能。合适的导电聚合物包括而不局限于美国专利№5, 648, 187 (Skotheim) 描述的那些，例如包括而不局限于聚(对-亚苯基)、聚乙炔、聚(亚苯基亚乙烯基)、聚甘菊环、聚周蒎、聚多并苯和聚(蒎-2, 6-二基)。离子导电聚合物的合适例子包括而  
15 不局限于已知用于锂电化电池的固态聚合物电解质和凝胶聚合物电解质中的离子导电聚合物例如聚环氧乙烷。磺化聚合物的合适例子包括而不局限于磺化硅氧烷聚合物、磺化聚苯乙烯-乙烯-丁烯聚合物和磺化聚苯乙烯聚合物。烃聚合物的合适例子包括而不局限于乙烯-丙烯聚合物和聚苯乙烯聚合物等。

20 本发明多层结构的聚合物层还优选是由单体聚合形成的交联聚合物，所述单体包括而不局限于丙烯酸烷酯、乙二醇丙烯酸酯、聚乙二醇丙烯酸酯、聚二醇乙烯基醚、聚二醇二乙烯基醚和共同受让的美国专利申请№09/399, 967 (Ying 等人) 描述的那些用于隔层的保护性覆层。例如一种这样的交联聚合物是聚二乙烯基-聚(乙二醇)。交联聚合物物质还可以含有盐例如锂盐，用来  
25 增强离子导电性。在一个实施方式中，多层结构的聚合物层包含交联聚合物。

多层结构的外层即与电池电解质或隔膜层接触的层应当就其性能例如保护会对电解质中存在的组分不稳定的下层进行保护的性来选。该外层应当能传导锂离子，优选无孔以便阻止电解质溶剂透过，与电解质和下层相容，并有足够的柔性能适应放电和充电期间观察到的层中的体积变化。外层还应

当与电解质接触时稳定并优选不溶于电解质。

外层的合适例子包括而不局限于有机或无机固态聚合物电解质、导电和离子导电的聚合物以及具有一定锂溶解性的金属。在一个实施方式中，外层的聚合物选自导电聚合物、离子导电聚合物、磺化聚合物和炔聚合物。用于  
5 本发明外层的合适聚合物的其他例子是在共同受让的美国专利 No 09/399967 (Ying 等人) 中描述用于涂覆隔膜的保护性涂层的那些聚合物。

在本发明的一个实施方式中，多层结构还包括金属合金层。本文中使用的术语“金属合金层”指锂化的金属合金层。金属合金层内的锂含量可以根据例如具体选择的金属、所要求的锂离子导电性和所要求的金属合金层的柔软性在约 0.5-20 重量%的范围内变化。用于金属合金层内的合适金属包括而  
10 不局限于铝、锌、镁、银、铅、镉、铋、锗、镓、铟和锡。优选的金属是锌、镁、锡和铝。金属合金层的厚度可以约为 10-1000nm (1 微米)。金属合金层可以放置在聚合物层之间、离子导电层之间或离子导电层与聚合物层之间，如图 3 所示。在一个实施方式中，金属合金层是多层结构的外层。

15 本发明的阳极可以具有包括三层或多层的多层结构，它与含有锂金属的第一阳极活性层表面接触，与第二或中间的临时保护金属层的表面接触，或与因和  $\text{CO}_2$  或  $\text{SO}_2$  反应而形成于第一阳极活性层上的表面接触。在本发明的一个实施方式中，多层结构形成于含有锂金属的第一阳极活性层的表面上。在本发明的一个实施方式中，由含有锂金属的第一阳极活性层与  $\text{CO}_2$  或  $\text{SO}_2$   
20 反应形成的层是位于多层结构与含有锂金属的第一阳极活性层之间，其中多层结构形成于反应的层的表面上，如图 5 所示。

本发明的多层结构具有比包括多层的各单层性能好。多层结构中每层例如单离子导电层、聚合物层和金属合金层具有所要求的性能，但是同时也具有一些不好的性能。例如单离子导电层尤其真空沉积的单离子导电层作为薄  
25 膜是柔性的，但是当它们变厚时，缺陷就出现了，例如针尖状的气孔，并且表面粗糙。例如金属合金层会阻挡液体和多硫醚迁移，呈薄膜形式时延展性好，而且柔软，但是会与锂相互扩散，而且导电。例如聚合物层尤其交联的聚合物层能够提供很光滑的表面、强度和柔软性均佳，而且可以是电子绝缘的。从本发明的多层结构中，该多层结构包括三层或多层，且有一层或多层

- 单离子导电层和一层或多层聚合物层或者还会有一层或多层金属合金层，则可以获得基本无缺陷的结构。例如，沉积在单离子导电层上的交联聚合物层会使表面光滑，因此使随后沉积在它上面的单离子导电层的缺陷很少。交联的聚合物层在其每面上都可以视为对层内缺陷有消除的作用。虽然由三层组成的多层结构可有效地减少阳极界面层的缺陷，但是四层或更多层的结构还有其他的益处。无缺陷层或结构的益处包括能从锂表面上有效地避免不希望有的会导致枝状结晶形成、自放电和降低循环寿命的物质。多层结构的其他益处包括对阳极体积变化的适应性增大，所述体积变化会伴随着电池的放电和充电循环过程中锂进出阳极迁移而发生，多层结构的其它益处还包括能提高制造过程中其承受应力的坚固性。

- 10 本发明阳极可以多层结构的其它益处还包括能与电解质和包含阴极活性物质的阴极一起组装成为电池，如本文所述。也可以用其他碱或碱土金属阳极活性物质通过选择合适的多层结构，如果需要，通过使临时保护性金属层或其他中间层存在于阳极活性层与多层结构之间，来形成阳极。

#### 15 阳极的制造方法

本发明的另一方面涉及制备用于电化电池的阳极的方法，所述阳极包括：

- (i)含有金属锂的第一阳极活性层；
  - (ii)与第一阳极活性层的一个表面接触的多层结构，该多层结构包括三层或多层，其中所述层的每一层都是单离子导电层或交联的聚合物层，并按如下步骤形成：
- 20 (a)在基质上沉积含有金属锂的第一阳极活性层，或提供锂金属箔作为第一阳极活性层；
- (b)在第一阳极活性层上沉积可聚合的单体层；
  - (c)聚合步骤(b)中的单体层，形成第一聚合物层；
  - 25 (d)在步骤(c)形成的聚合物层上沉积第一单离子导电层；
  - (e)在步骤(d)形成的第一单离子导电层上沉积第二可聚合单体层；
  - (f)聚合步骤(e)的单体层，形成第二聚合物层，形成包括单离子导电层和两个聚合物层的多层结构。

本发明的方法在步骤(a)后和步骤(b)之前，还可以包括这样的步骤：

用  $\text{CO}_2$  或  $\text{SO}_2$  处理含有锂金属的第一阳极活性层，或沉积一层临时保护物质例如临时保护金属，如本文所述。

本发明的方法还可以包括在步骤 (f) 后，重复步骤 (d)、(e) 和 (f) 一次或多次，形成含有四层或更多层的多层结构。

- 5 同样，多层结构可以以这样的方式形成，在第一阳极活性层上沉积第一层单离子导电层，接着沉积第一聚合物层，随后沉积第二离子导电层。如果结构中要求有金属合金层，可以在步骤 (c)、(d) 或 (f) 中的任何一个步骤之后进行沉积。

在本发明的方法中，步骤 (b) 和 (e) 的可聚合单体层可以包含溶解的锂盐。

在本发明的一个实施方式中，提供电化电池用的阳极的制造方法，所述阳极包括：

- (i) 含有金属锂的第一阳极活性层；
- (ii) 与第一阳极活性层的一个表面接触的多层结构，该多层结构包括三层或多层，其中所述层的每一层都包括单离子导电层或交联的聚合物层，并按如下步骤形成：
  - (a) 在基质上沉积含有金属锂的第一阳极活性层，或提供锂金属箔作为第一阳极活性层；
  - (b) 在第一阳极活性层上沉积第一聚合物层；
  - 20 (c) 在步骤 (b) 中的聚合物层上沉积第一单离子导电层；
  - (d) 在步骤 (c) 的第一单离子导电层上沉积第二聚合物层，形成包括单离子导电层和两个交联聚合物层的多层结构；

在本发明的方法中，步骤 (b) 和 (d) 的聚合物层可以含有溶解的锂盐。

- 25 本发明的另一方面，涉及用于电化电池的包括临时保护金属层的阳极活性层的制造方法，所述阳极活性层按如下步骤形成：

- (a) 在基质上沉积含有锂金属的第一阳极活性层，或提供锂金属箔作为第一阳极活性层；
- (b) 在第一阳极活性层上沉积第二层临时保护金属，所述临时保护金属选自铜、镁、铝、银、金、铅、镉、铋、铟、锗、镓、锌、锡和铂，且能够

与锂金属形成合金或扩散进入锂金属。

本发明的包含临时保护层的阳极活性层的制造方法还可以包括步骤(b)后的步骤(c)，该步骤是在步骤(b)中形成的第二层上沉积第三层，其中第三层包含本文所述的单离子导电层或本文所述的聚合物。本发明的方法，还可以包括步骤(c)后的步骤(d)，该步骤是在第三层上沉积第四层，其中第四层含有聚  
5 合物。

本发明的阳极层可以由本行业内任何已知的方法沉积。例如物理或化学气相沉积方法，挤压和电镀。物理或化学气相沉积方法的合适例子包括而不局限于热蒸发(包括而不局限于电阻加热、感应加热、辐射和电子束加热)、  
10 溅射(包括而不局限于二极管、DC 磁控管、RF、RF 磁控管、脉冲、双磁控管、AC、MF、和反应性的)、化学气相沉积、等离子体增强的化学气相沉积、激光增强的化学气相沉积、离子电镀、阴极电弧、喷射气相沉积、和激光烧蚀。

层的沉积优选在真空或惰性气体气氛中进行，以便使沉积层中的副反应  
15 最小，所述副反应会将杂质引入层中或会影响所要求的层的形貌。优选的是阳极活性层和多层结构的各层在一多段沉积设备中以连续方式沉积。如果阳极活性层包含临时保护金属层，该层就能够在多层结构的各层在不同设备中沉积的条件下，为阳极活性层提供保护。

沉积含有锂金属的第一阳极活性层的优选方法选自热蒸发、溅射、喷射  
20 气相沉积、激光烧蚀。在一个实施方式中，第一层由热蒸发沉积。另外，第一阳极活性层也可以是锂箔或包括锂箔和基质，它们可以由本行业内已知的叠压方法叠压起来，形成第一层。

沉积临时保护性金属层的合适方法包括而不局限于热蒸发、溅射、喷射  
25 气相沉积和激光烧蚀。在一个实施方式中，临时保护性金属层由热蒸发或溅射沉积。

包含单离子导电层或聚合物层的多层结构的各层，可以由其前体部分或该层的物质进行沉积，如本行业内已知的那样。

在一个实施方式中，单离子导电层由这样的方法沉积，它选自溅射、电子束蒸发、真空热蒸发、激光烧蚀、化学气相沉积、热蒸发、等离子体增强

的化学真空沉积、激光增强的化学气相沉积和喷射气相沉积的方法沉积。

在一个实施方式中，聚合物层由这样的方法沉积，它选自电子束蒸发、真空热蒸发、激光烧蚀、化学气相沉积、热蒸发、等离子体帮助的化学真空沉积、激光增强的化学气相沉积、喷射气相沉积、溅射和挤压。聚合物层也

5 可以由旋涂方法沉积。

沉积交联聚合物层的优选方法是闪蒸，例如美国专利№4, 954, 371 (Yializis) 所述。沉积含有锂盐的交联聚合物层的一种优选方法是闪蒸方法，例如美国专利№5, 681, 615 (Affinito 等人) 所述。

10 电化电池

本发明提供一种电化电池，它包括：

(a)包含阴极活性物质的阴极；

(b)阳极；

(c)置于阴极和阳极之间的非水电解质；

15 其中所述阳极包括：

(i)含有金属锂的第一阳极活性层，如本文所述；

(ii)本文所述的多层结构，它与第一层的一个表面接触；所述的多层结构包括三层或更多层，所述三层或更多层中的每一层包括选自单离子导电层和聚合物层的层。

20 在一个优选的实施方式中，阴极包含含硫的活性物质。

本发明提供一种电化电池，它包括：

(a)包含阴极活性物质的阴极；

(b)阳极；

(c)置于阴极和阳极之间的非水电解质；

25 其中所述阳极包括阳极活性层，该阳极活性层包括：

(i)含有金属锂的第一层；

(ii)与所述第一层的一个表面接触的第二层临时保护物质；

(iii)与第二层的表面接触的多层结构；

其中所述临时保护性金属能够与锂金属形成合金或能够扩散进入锂金

属。

在一个实施方式中，临时保护层的金属选自铜、镁、铝、银、金、铅、镉、铋、铟、锗、镓、铟、锡和铂。

阳极活性层的临时保护性金属层可以在电池的电化学循环之前，或在电  
5 池的电化学循环期间，与第一层的锂金属形成合金，溶解进入锂金属，与锂金属共混或扩散进入锂金属。

用于本发明电化电池的阴极的合适阴极活性物质包括而不限于电活性过渡金属硫属元素化物；电活性导电聚合物，含硫的电活性物质以及它们的组合。本文中使用的术语“硫属元素化物”指这样的化合物，它含有氧、硫和  
10 硒元素中的一种或多种。过渡金属硫属元素化物的合适例子包括而不限于选自下述的过渡金属的电活性氧化物、硫化物和硒化物：Mn, V, Cr, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os, 和 Ir。在一个实施方式中，过渡金属硫属元素化物选自镍、锰、钴和钨的电活性氧化物和铁的电活性硫化物。在一个实施方式中，阴极活性层包含电  
15 活性导电聚合物。电活性导电聚合物的合适例子包括而不限于电活性和导电聚合物，选自聚吡咯、聚苯胺、聚亚苯基、聚噻吩、和聚乙炔。优选的导电聚合物是聚吡咯、聚苯胺和聚乙炔。

在一个实施方式中，阴极活性物质包含含硫的电活性物质。本文中使用的术语“含硫的电化学活性物质”是指这样的阴极活性物质，它包含任意形式  
20 的元素硫，此处所述的电化学活性涉及断开或形成硫-硫共价键。合适的含硫的电化学活性物质的例子包括而不限于元素硫和包含硫原子和碳原子两者的有机物质，它可以是或不是聚合物。合适的有机物质包括还含有杂原子、导电聚合链段、复合物和导电聚合物的物质。

在一个实施方式中，含硫的电化学活性物质包含元素硫。在一个实施方式  
25 中，含硫的电化学活性物质包含元素硫与含硫聚合物的混合物。

在一个实施方式中，含硫物质在其氧化态时，包含多硫醚部分  $S_m$ ，选自共价- $S_m$ -部分、离子- $S_m^-$ 部分和离子  $S_m^{2-}$ 部分，其中  $m$  等于或大于 3 的整数，例如元素硫和含硫聚合物。在一个实施方式中，含硫聚合物的多硫醚部分  $S_m$  的  $m$ ，是等于或大于 6 的整数。在一个实施方式中，含硫聚合物的多硫醚部

分  $S_m$  的  $m$ , 是等于或大于 8 的整数。在一个实施方式中, 含硫物质是含硫聚合物。在一个实施方式中, 含硫聚合物具有聚合物主链, 其多硫醚部分  $S_m$  由作为侧基的一个或两个末端硫原子以共价键方式连接聚合物主链。在一个实施方式中, 含硫聚合物具有聚合物主链, 其多硫醚部分  $S_m$  由多硫醚部分的末端硫原子以共价键方式连接到聚合物主链上。

在一个实施方式中, 含硫的电活性物质的硫含量大于 50 重量%。在一个优选实施方式中, 含硫的电活性物质的硫含量大于 75 重量%。在一个更优选的实施方式中, 含硫的电活性物质的硫含量大于 90 重量%。

用于本发明操作的含硫的电活性物质的性质可以变化很大, 如本行业内已知的那样。

含硫聚合物的例子包括而不局限于在下述专利中描述的那些: 美国专利 No 5, 601, 947 和 5, 690, 702 (Skotheim 等人); 美国专利 No 5, 529, 860 和 6, 117, 590 (Skotheim 等人); 和共同受让的美国专利申请 No 08/995, 122 (Gorkovenko 等人), 和公开的 PCT No. 99/33130。其他合适的含硫的电活性物质包含多硫键, 如美国专利 No 5, 441, 831 (Skotheim 等人); 美国专利 No 4, 664, 991 (Perichaud 等人), 和美国专利 No 5, 723, 230; 5, 783, 330; 5, 792, 575 和 5, 882, 819 (Naoi 等人) 所述。电活性含硫物质的进一步的例子包括包含二硫基团的那些, 例如美国专利 No 4, 739, 018 (Armand 等人); 美国专利 No 4, 833, 048 和 4, 917, 974, (两者都是 DeJonghe 等人的); 美国专利 No 5, 162, 175 和 5, 516, 598, (两者都是 Visco 等人的); 和美国专利 No 5, 324, 599 (Oyama 等人) 所述。

本发明锂电池的阴极还可以包含一种或多种导电填料, 以提供提高的导电性。导电填料的例子包括而不局限于选自导电碳、石墨、活化的碳纤维、非活化的碳纳米纤维、金属片、金属粉、金属纤维、碳织物、金属网和导电聚合物。导电填料如果存在, 其用量优选 2-30 重量%。本发明的阴极还可以包含其他添加剂例如金属氧化物、氧化铝、二氧化硅和过渡金属硫属元素化合物。

本发明锂电池的阴极还可以包含粘合剂。粘合剂物质的选择可以很宽, 只要它对阴极中的其他物质呈惰性即可。有用的粘合剂是通常为聚合物的那



些物质，它能使电池组电极复合物的加工容易进行，并对于本行业制备电极的普通技术人员是已知的。有用的粘合剂的例子包括而不局限于选自聚四氟乙烯(Teflon®)、聚 1,1-二氟乙烯(PVF<sub>2</sub> 或 PVDF)、乙烯-丙烯-二烯(EPDM)橡胶、聚环氧乙烷(PEO)、UV 可固化丙烯酸酯、UV 可固化甲基丙烯酸酯和可热固化二乙烯基醚等。粘合剂如果存在，其含量优选为 2-30 重量%。

本发明锂电池的阴极还可以包含本行业内已知的集电器。集电器用于高效地收集通过阴极产生的电流，并提供通向外电路电连接的有效表面，也用作阴极载体。有用的集电器的例子，包括而不局限于选自金属化塑料膜、金属箔、金属栅格、膨胀的金属栅格、金属网、金属纤维、机织碳织物、机织碳网、非织造碳网和碳毡的物质。

本发明锂电池的阴极可以用多种方法制备。例如一种合适的方法包括如下步骤：(a)在液态介质中分散或悬浮含硫的电化学活性物质，如本文所述；(b)还可以向步骤(a)中的混合物加入导电填料，粘合剂或其他阴极添加剂；(c)将由步骤(b)形成的组合物混合，以便分散含硫的电化学活性物质；(d)将从步骤(c)形成的组合物流延到合适的基材上；(e)从步骤(d)形成的组合物除去部分或全部液体，形成阴极。

制备本发明阴极的液态介质的合适例子包括水性液体、非水液体和它们的混合物。尤其优选的液体是非水液体例如甲醇、乙醇、异丙醇、丙醇、丁醇、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、丙酮、甲苯、二甲苯、乙腈和环己烷。

多种组分的混合能够采用本行业内已知的多种方法中的任意一种实施，只要可获得所要求的组分溶解或分散。合适的混合方法包括而不局限于机械搅拌、研磨、超声波处理、球磨、砂磨和冲击磨。

配成的分散液能够以本行业内已知的多种施涂方法中的任意一种施涂到基质上。然后采用本行业内已知的技术干燥，形成本发明锂电池的固体阴极。合适的手涂技术包括而不局限于使用绕线涂棒或有缝涂棒。合适的机器施涂方法包括而不局限于采用辊涂，凹槽辊涂，缝模挤压施涂，帘流涂布和珠粒料涂布。从混合物中去除部分或全部液体能够采用本行业内已知的多种方法中的任意一种实施。从混合物中脱除液体的合适方法的例子，包括而不局限于热空气对流、加热、红外线辐射、气流、真空、降压和简单的空气干燥。

制备本发明阴极的方法还可以包括将含硫的电化学活性物质加热至其熔点以上的温度，接着重新固化熔化的含硫的电化学活性物质，形成阴极活性层，该层的厚度减小并含有重新分布的含硫物质，其体积密度比熔融之前高。

用于电化电池或电池组电池的电解质用作存储和输送离子的介质，在固体电解质和凝胶电解质的特殊情形下，这些物质还可以用作在阳极和阴极之间的隔膜。任何能够存储和输送离子的液体、固体或凝胶物质都可以使用，只要该物质是电化学性的，不与阳极和阴极起化学反应，而且该有利于在阳极和阴极之间输送锂离子。电解质还必须是不电子导电性的，以防止在阳极和阴极之间短路。

10 一般，电解质包含一种或多种离子电解质盐，提供离子导电性，还包含一种或多种电解质用的非水液态溶剂、凝胶聚合物或聚合物。用于本发明的合适的非水电解质包括而不局限于有机电解质，它包括选自液态电解质，凝胶聚合物电解质和固体聚合物电解质中的一种或多种。锂电池组的非水电解质的例子在 Dominey 的《锂电池组，新物质，进展和前景》，第 4 章，pp137-165，  
15 Elsevier，阿姆斯特丹(1994)中有描述。凝胶聚合物电解质和固体聚合物电解质的例子在 Alamgir 等人的《锂电池组，新物质，进展和前景》，第三章，pp93-136，Elsevier，阿姆斯特丹(1994)中有描述。

有用的电解质用的非水液态溶剂的例子包括而不局限于非水有机溶剂，例如 N-甲基乙酰胺、乙腈、乙缩醛、酮缩醇、酯、碳酸酯、砜、亚硫酸盐、  
20 环丁砜、脂肪醚、环醚、甘醇二甲醚、聚醚、磷酸酯、硅氧烷、二氧戊环、N-烷基吡咯烷酮、上述物质的被取代物和共混物。也可以使用上述物质的氟化衍生物作为液态电解质溶剂。

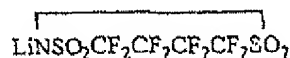
液态电解质溶剂也可用作凝胶聚合物电解质的增塑剂。有用的凝胶聚合物电解质的例子包括而不局限于这样的电解质，它包含一种或多种聚合物，  
25 所述聚合物选自聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚丙烯腈、聚硅氧烷、聚酰亚胺、聚磷腈、聚醚、磺化聚酰亚胺、全氟化膜(NAFION™树脂)、聚二乙烯基聚乙二醇、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、上述物质的衍生物、上述物质的共聚物、上述物质的交联和网络结构以及上述物质的共混物和可用的增塑剂。

有用的固体聚合物电解质的例子包括而不局限于这样的电解质，它包含一种或多种聚合物，所述聚合物选自聚醚、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚酰亚胺、聚磷腈、聚丙烯腈、聚硅氧烷、上述物质的衍生物、上述物质的共聚物、上述物质的交联和网络结构、和上述物质的共混物。

- 5 除了本行业内已知的电解质溶剂、凝胶剂和聚合物用于构成非水电解质，非水电解质还可以包含也是本行业内已知的一种或多种离子电解质盐，来提高离子导电性。

用于本发明的离子电解质盐的例子包括而不局限于 LiSCN、LiBr、LiI、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>LiSO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiB(Ph)<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、

- 10 LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和



等。在本发明的操作中的有用的其他电解质盐包括多硫化锂(Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub>)和有机离子多硫醚(LiS<sub>x</sub>R)<sub>n</sub>的锂盐，其中 x 是 1-20 的整数，n 是 1-3 的整数，R 是有机基团，以及美国专利 No. 5, 538, 812 (Lee 等人) 中所述的那些。优选的离子电解质盐是 LiBr、LiI、LiSCN、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、  
15 LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、(LiS<sub>x</sub>)<sub>z</sub>R 和 Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub>，其中 x 是 1-20 的整数，z 是 1-3 的整数，R 是有机基团。

- 20 本发明电化电池还可以包括置于阴极和阳极之间的隔膜。隔膜一般是固体非导电或绝缘物质，它对阳极和阴极起分隔或绝缘作用，避免它们彼此短路，并让离子在阳极和阴极之间迁移。

隔膜的孔隙可以部分或基本被电解质填充。隔膜可以是带孔隙的自由直立膜，在电池的制造过程中与阳极和阴极交叉放置。多孔隔膜层也可以直接施加到一种电极的表面，例如如 PCT 公开 No. W099/33125 (Carlson 等人) 和美国专利 No. 5, 194, 341 (Bagley 等人) 中所述。

- 25 本行业内已知有多种隔膜物质。合适的固体多孔隔膜物质包括而不局限于聚烯烃例如聚乙烯和聚丙烯、玻璃纤维过滤纸和陶瓷物质。适用于本发明的隔膜和隔膜物质的其他例子包括微孔干凝胶层例如微孔假勃姆石层，它可以提供为自由直立膜的形式或直接涂布到一个电极上，如美国专利申请 No. 08/995, 089 和 09/215, 112 (Carlson 等人，共同转让) 所述。固体电解质

和凝胶电解质除了它们的电解质功能外也可以用作隔膜。

在一个实施方式中，固体多孔隔膜是多孔聚烯烃隔膜。在一个实施方式中，固体多孔隔膜包含微孔干凝胶层。在一个实施方式中，固体多孔隔膜包含微孔假勃姆石层。

- 5       如本行业内普通技术人员已知，本发明电池组的电池可以制成多种尺寸和结构。这些电池组的设计的结构包括而不局限于平面形、棱镜形、果冻卷形、w-折叠形、堆叠形等。

包含本发明阳极的电化电池可以是一次或二次电池组或电池。

- 10       本发明的再一方面涉及电化电池的制造方法，所述方法包含如下步骤：(i) 提供阴极；(ii)提供阳极，如本文所述；和(iii)在阳极与阴极之间置于电解质。

虽然参照具体和一般的实施方式详细说明了本发明，但是本行业内的普通技术人员会明白，不脱离本发明的精神和范围，就能够进行各种变化和改变。

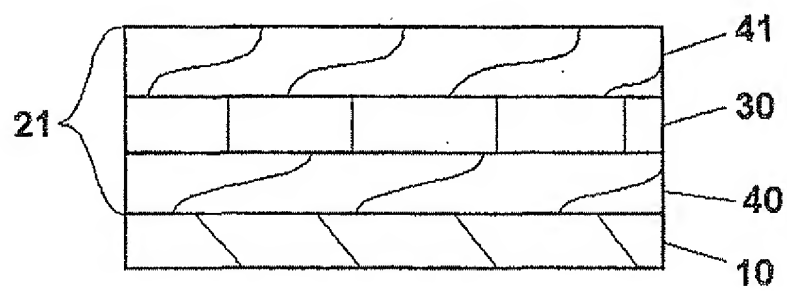


图 1

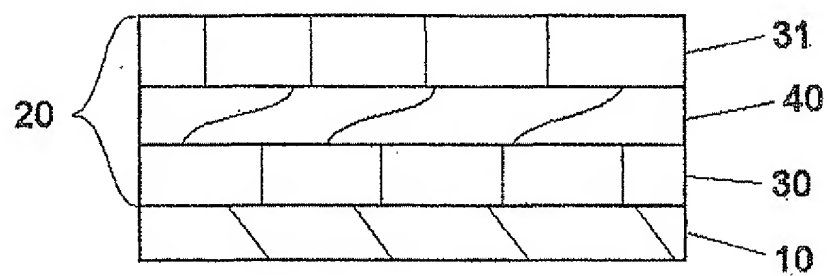


图 2

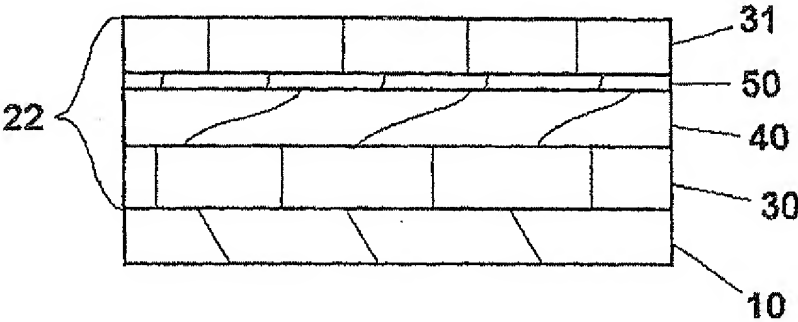


图 3

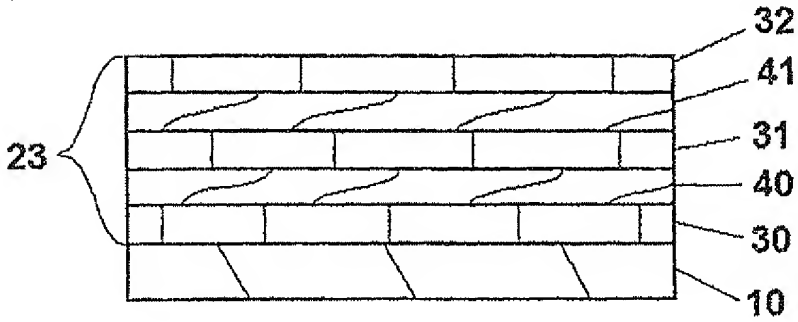


图 4

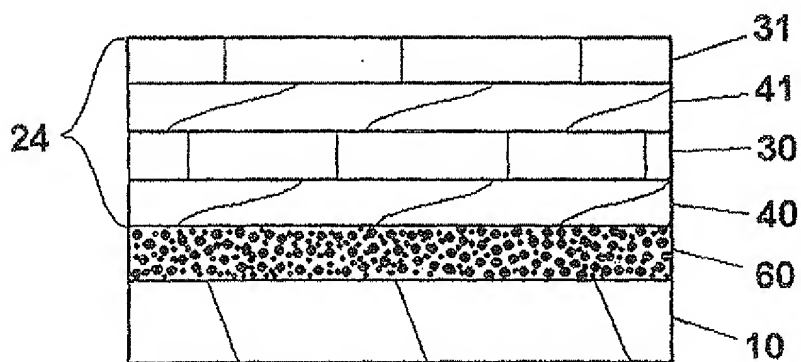


图 5